

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/087030 A1

(51) 国際特許分類: C07C 68/00, 69/96, C08G 64/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03831

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-112180 2002 年 4 月 15 日 (15.04.2002) JP  
特願2002-188215 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞ヶ関一丁目3番1号 Tokyo (JP). 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 正哉

(OKAMOTO, Masaya) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 杉山 順一 (SUGIYAMA, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 竹内 和彦 (TAKEUCHI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, DE, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING CARBONIC ESTER AND PRODUCING POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: 炭酸エステル及びポリカーボネートの製造方法

(57) Abstract: A process for efficiently producing a carbonic ester in high yield from an aromatic or aliphatic monohydroxy compound without using phosgene or chlorine gas and without using a halogenated organic solvent; and a process for producing a polycarbonate from an aromatic or aliphatic dihydroxy compound in one step in high yield. The former process comprises subjecting an aromatic or aliphatic monohydroxy compound to oxidative carbonylation with carbon monoxide and oxygen in the presence of a palladium catalyst and, according to need, of a redox catalyst, promoter such as an onium compound, and dehydrant in a compound having a carbonate bond as a reaction solvent to produce a carbonic ester. The dehydrant is preferably zeolite having a particle diameter of 300 µm or smaller. The latter process comprises subjecting an aromatic or aliphatic dihydroxy compound to oxidative carbonylation with carbon monoxide and oxygen in the presence of a palladium catalyst and, according to need, of a redox catalyst, promoter such as an onium compound, and dehydrant in a compound having a carbonate bond as a reaction solvent to produce a polycarbonate. Propylene carbonate is preferable as the compound having a carbonate bond serving as the reaction solvent.

WO 03/087030 A1

(57) 要約: ホスゲンや塩素ガスを使用せず、またハロゲン系の有機溶媒を使用することなく、芳香族又は脂肪族モノヒドロキシ化合物から炭酸エステルを、高収率で効率よく製造する方法、及び芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物からポリカーボネートを一段で、かつ高収率で製造する方法を提供する。芳香族又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒と、更に必要に応じてレドックス触媒、オニウム化合物等の助触媒や脱水剤の存在下、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させる炭酸エステルの製造方法である。脱水剤としては、粒径が300 µm以下のゼオライトが好ましい。芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒と、更に必要に応じてレドックス触媒、オニウム化合物等の助触媒や脱水剤の存在下に、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させるポリカーボネートの製造方法である。反応溶媒のカーボネート結合を有する化合物としてはプロピレンカーボネートが好ましい。

## 明 細 書

## 炭酸エステル及びポリカーボネートの製造方法

5 技術分野

本発明は、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物からの炭酸エステルの製造方法、及び芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物からのポリカーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは、パラジウム系の触媒を用いて芳香族モノヒドロキシ化合物または脂肪族モノヒドロキシ化合物と一酸化炭素および酸素から、特定の反応溶媒を使用して酸化的カルボニル化反応により芳香族炭酸エステル又は脂肪族炭酸エステルを効率よく製造する方法、及びパラジウム系の触媒を用いて芳香族ジヒドロキシ化合物または脂肪族ジヒドロキシ化合物と一酸化炭素および酸素から、特定の反応溶媒を使用して酸化的カルボニル化反応によりポリカーボネートを効率よく製造する方法に関するものである。

芳香族炭酸エステルは、エステル交換法によるポリカーボネート合成等、種々の有機化合物合成の中間体として、また、ポリカーボネート樹脂原料等として有用であり、また、脂肪族炭酸エステルは、樹脂や塗料等の溶媒、アルキル化剤、カルボニル化剤あるいはポリカーボネート樹脂原料等として有用である。

ポリカーボネートは電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野、構造材料分野等における樹脂材料として有用である。

背景技術

芳香族炭酸エステルの製造方法としては、一般に、フェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物とホスゲンとをアルカリの存在下で反応させる方法

が知られている。この方法では猛毒なホスゲンを用いる上に、量論量のアルカリ塩が副生することなどの問題がある。

また、脂肪族炭酸エステルと芳香族モノヒドロキシ化合物のエステル交換反応により芳香族炭酸エステルを得る方法が知られているが、エステル交換  
5 反応を進行させるため副生する脂肪族アルコールまたは芳香族アルコールを連続的に留去する必要がある、多大な熱エネルギーを損失する。また、複雑な工程を経る必要がある、原料製造工程や副生物のリサイクル工程等を含めた製造工程全体としては、経済的とはいえない等の問題があった。

このような背景からより簡便な炭酸エステルの製造法の開発が求められている。すなわち、芳香族炭酸エステルの製造法としては、炭酸エステル化しようとする芳香族モノヒドロキシ化合物を、触媒の存在下で一酸化炭素及び酸素と反応させる酸化的カルボニル化反応を用いる方法が提案されている。  
この方法においては、使用される触媒の代表的なものとして、パラジウム化合物と銅化合物及び塩基を組み合わせた触媒(特公昭 6 1 - 8 8 1 6 号公報、  
15 特公昭 6 1 - 4 3 3 3 8 号公報)、パラジウム化合物、助触媒の他に、キノン類及びアンモニウム塩又はアルカリ(土類)金属ハロゲン化物を用いる系(特開昭 5 4 - 1 3 5 7 4 3 号公報、特開昭 5 4 - 1 3 5 7 4 4 号公報、特開平 2 - 1 0 4 5 6.4 号公報、特開平 2 - 1 4 2 7 5 4 号公報、特開平 6 - 9 5 0 5 号公報、特開平 6 - 1 7 2 2 6 8 号公報、特開平 6 - 1 7 2 2 6 9  
20 号公報、特開平 6 - 2 7 1 5 0 6 号公報、特開平 6 - 2 7 1 5 0 9 号公報、特公平 6 - 5 7 6 7 8 号公報、特開平 8 - 8 9 8 1 0 号公報、特開平 8 - 1 9 3 0 5 6 号公報)、パラジウム化合物、アルカリ(土類)金属ハロゲン化物、ヨウ化物またはヨウ化オニウム化合物及びゼオライト類からなる触媒系(特開平 1 - 1 6 5 5 5 1 号公報)、パラジウム化合物、アルカリ(土類)金属ハ  
25 ロゲン化物、活性炭からなる触媒系(特開平 8 - 9 2 1 6 8 号公報)等が提案されているが、いずれの場合も酸化的カルボニル化反応の反応速度が経済

的な面で十分ではない。また、パラジウム化合物、銅化合物またはランタノ  
イド化合物、2-ヒドロキシピリジン、非プロトン性極性溶媒を用いる方法  
(特開平9-110804号公報)がある。これらの反応は主に溶媒を用い  
ずに行なうため、収率が低くなる。また、ハロゲン化有機溶媒、例えばジク  
5 ロロメタン等を用いても反応は進行するが、ハロゲン化有機溶媒は環境に悪  
影響を与えると考えられている。

一方、ポリカーボネートの製造法としては、一般に、ビスフェノールAな  
どの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(溶液法)、  
ビスフェノールA等の芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネート  
10 等の炭酸ジエステルとをエステル交換反応させる方法(エステル交換法)、あ  
るいはジフェニルカーボネート等の炭酸ジエステルをカルボニル源として使  
用して加熱溶融して反応させる方法(溶融法)などが知られている。しかし、  
溶液法は、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素  
や塩化ナトリウムなどの含塩素化合物によって製造装置が腐蝕することなど  
15 の問題があり、エステル交換法では、複雑な工程で原料の炭酸ジエステルを  
製造しなければならず、原料製造工程や副生物のリサイクル工程等を含めた  
製造工程全体としては、経済的とはいえないなどの問題があった。溶融法で  
は、炭酸ジエステルの製造や溶融のために加熱が必要であり、高温に加熱す  
るために得られたポリカーボネートが着色する等の問題があった。芳香族ポ  
20 リカーボネートの製造法としては、例えば、塩基及びセレン化合物存在下に、  
芳香族ジヒドロキシ化合物と一酸化炭素を反応させる芳香族ポリカーボネ  
ートの製造法(特開昭55-92731号公報)が開示されているが、セレン  
は猛毒である上、この反応は量論反応であるため大量のセレンが必要となる  
等の問題がある。また、新しいポリカーボネートの製造方法として、パラジ  
25 ウム/レドックス剤/ハロゲン化オニウム塩触媒を用いる酸化的カルボニル  
化反応による方法が提案されているが(例えば、特開昭53-68744号

公報など)、この方法は反応速度が不十分であること等が原因となり、重合度の低いオリゴカーボネートしか得られない、反応溶媒として環境に悪影響を与えると考えられているハロゲン化有機溶媒を使用しているという問題があった。したがって、このような背景から、より安全で環境への悪影響がなく、

5   かつ効率的なポリカーボネートの製造が求められている。

#### 発明の開示

本発明は、従来の炭酸エステル製造法が有する上記の問題点を解消し、ホスゲン或いは塩素ガスを使用せず、また反応溶媒としてハロゲン化有機溶媒を使用することなく、芳香族モノヒドロキシ化合物または脂肪族モノヒドロキシ化合物から炭酸エステルを、高収率で効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、従来のポリカーボネートの製造方法が有する上記の問題点を解消し、ホスゲン或いは塩素ガスを使用せず、また反応溶媒としてハロゲン化有機溶媒を使用することなく、芳香族ジヒドロキシ化合物または脂肪族ジヒドロキシ化合物から十分な分子量を有するポリカーボネートを、一段でかつ高収率で効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の反応溶媒を使用して、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒の存在下、一酸化炭素及び酸素と反応させること、また特に脱水剤として粒径が $300\mu\text{m}$ 以下のゼオライトを用いることにより、上記の課題を極めて好適に達成し得ることを見出し、本発明に到達した。

また、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の反応溶媒を使用して、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒の存在下、一酸化炭素及び酸素と反応させることにより、上記の課題を達

成しうることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、以下の炭酸エステルの製造方法を提供するものである。

1. 芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒の存在下、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。
2. 芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒と共に助触媒の存在下、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させる上記 1 の炭酸エステルの製造方法。
3. 助触媒が、レドックス触媒である上記 2 の炭酸エステルの製造方法。
4. 助触媒が、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を活性化させる有機塩である上記 2 又は 3 の炭酸エステルの製造方法。
5. 更に脱水剤の存在下に酸化的カルボニル化反応させる上記 1 乃至 4 の炭酸エステルの製造方法。
6. 反応溶媒のカーボネート結合を有する化合物が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート、ビス（２－メトキシフェニル）カーボネート、ビニレンカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジ（ｏ－メトキシフェニル）カーボネート、メチルエチエルカーボネートからなる群から選ばれる化合物である上記 1 乃至 5 の炭酸エステルの製造方法。
7. 反応溶媒のカーボネート結合を有する化合物がプロピレンカーボネートである上記 1 乃至 6 の炭酸エステルの製造方法。
8. (a) パラジウム化合物、(b) レドックス触媒能を有する化合物(c) 臭化オニウム塩及び塩化オニウム塩から選ばれた少なくとも 1 種のオニウム塩及び

(d) 粒径が  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下のゼオライトの存在下に、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物と一酸化炭素及び酸素を反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

また、本発明は、以下のポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

- 5    9. 芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒の存在下、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
- 10   10. 芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒と共に助触媒の存在下に、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする上記 9 のポリカーボネートの製造方法。
- 15   11. 助触媒が、レドックス触媒である上記 10 のポリカーボネートの製造方法。
- 15   12. 助触媒が、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を活性化させる有機塩である上記 10 又は 11 のポリカーボネートの製造方法。
- 20   13. 更に脱水剤の存在下に酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする上記 9 乃至 12 のポリカーボネートの製造方法。
- 20   14. 反応溶媒のカーボネート結合を有する化合物が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート、ビス(2-メトキシフェニル)カーボネート、ビニレンカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジ(ο-メトキシフェニル)カーボネート、
- 25   メチルエチエルカーボネートからなる群から選ばれる化合物である上記 1 乃至 5 のポリカーボネートの製造方法。

15 15. 反応溶媒のカーボネート結合を有する化合物がプロピレンカーボネートである上記9乃至14のポリカーボネートの製造方法。

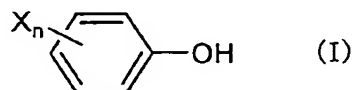
16. (a) パラジウム化合物、(b) レドックス触媒能を有する化合物(c) 臭化オニウム塩及び塩化オニウム塩から選ばれた少なくとも1種のオニウム塩及び(d) 粒径が300  $\mu\text{m}$ 以下のゼオライトの存在下に、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物と一酸化炭素及び酸素を反応させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

10 本発明の炭酸エステルの製造方法において使用する原料の芳香族モノヒドロキシ化合物および脂肪族モノヒドロキシ化合物としては、以下に示すような従来公知の種々のものを使用することができ、所望の炭酸エステルの種類により適宜選定することができる。

15 なお、芳香族モノヒドロキシ化合物および脂肪族モノヒドロキシ化合物は、単独で用いても、2種以上併用しても良い。また、ビスフェノールAやエチレングリコールのようなジヒドロキシ化合物と併用しても良い。

まず、芳香族モノヒドロキシ化合物としては、一般式(I)



20 [式中、nは0～5の整数を示し、Xは、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素)、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、シアノ基またはエステル基を示し、o-、m-、p-位のいずれの位置に存在してもよい。]で表される炭素数6～26の芳香族モノヒドロキシ化合物(一価フェノール)が挙げられる。具体的には、フェノール、o-、m-、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-tert-



tert-アミルフェノール、p-α-クミルフェノール、メトキシフェノール、クロロフェノール、トリクロロフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、フルオロフェノール、シアノフェノール等のフェノール類が例示される。

- 5      また、脂肪族モノヒドロキシ化合物としては、一般式(II)



- (但しR' は炭素数1～20の脂肪族アルキル基を示す。R' の構造としては一級、二級、三級のいずれでもよく、分岐構造、環状構造、ハロゲン原子等を適宜含んでもよい。)で表される脂肪族モノヒドロキシ化合物が挙げ  
10      られる。

- 具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-クロロ-1-プロパノール、1-クロロ-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、  
15      2, 2-ジメチル-1-プロパノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2, 2-ジメチル-1-ブタノール；  
2, 3-ジメチル-1-ブタノール；3, 3-ジメチル-1-ブタノール；  
2-エチル-1-ブタノール、3-エチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-デカノール、1-ドデカノール、2-ドデカノール、1-テトラデカノール、2-テトラデカノール、1-ヘキサデカノール、2-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール、2-オクタデカノール、ベンジルアルコール等が例示される。

- 25      本発明の炭酸エステルの製造方法においては、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、芳香族モノヒドロキシ化合物および脂肪

族モノヒドロキシ化合物と一酸化炭素及び酸素との反応を行うことが重要である。反応溶媒としてはカーボネート結合を有する化合物であればよいが、但し反応温度において液体状態のものでなければならない。このような反応溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート、ビス（２－メトキシフェニル）カーボネート、ビニレンカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジ（ｐ－メトキシフェニル）カーボネート、メチルエチルカーボネート等が挙げられる。これらの中でもプロピレンカーボネートが好ましい。これらのカーボネート系溶媒は単独で用いても、２種以上を併用して使用しても差し支えない。

本発明においては反応溶媒として上記のようなカーボネート結合を有する化合物を使用して酸化的カルボニル化反応を行うため、一般的な炭化水素系溶媒やエーテル系溶媒を使用した場合に比べて、重合反応が非常に円滑に進行して高収率で効率よく炭酸エステルが得られる。また、これらの反応溶媒はハロゲン元素を含まないので、従来から使用されているハロゲン系の有機溶媒のような環境に対する悪影響が生ずる恐れがない。

本発明に使用するパラジウム触媒は、特に制限されることなく種々のパラジウム化合物が使用することができ、一般的な塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、塩化カルボニルパラジウム、酢酸パラジウム（II）等を使用することができる。

その他の本発明のパラジウム触媒として使用できるパラジウム化合物としては、更に以下のようなものが挙げられる。

イ）ルイス酸を発現する原子の少なくとも一種とパラジウム原子を金属中心として有する多核金属錯体化合物。

この多核金属錯体化合物としては、一つの多核金属錯体化合物中に、ルイス

酸性を発現する原子の少なくとも一種と、パラジウム原子を有するものであれば、いかなる化合物であってよい。具体的には、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）（トリクロロチン）ジパラジウムクロリド、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）ビス（トリクロロチン）ジパラジウム、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）（トリクロロチタニウム）ジパラジウムクロリド、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）ビス（トリクロロチタニウム）ジパラジウム、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）（ジクロロアイアン）ジパラジウムクロリド、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）ビス（ジクロロアイアン）ジパラジウム、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）（トリクロロチン）（トリクロロチタニウム）ジパラジウム、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）（トリクロロチン）（ジクロロアイアン）ジパラジウム、ビス（ジフェニルホスフィノメタン）（トリクロロチタニウム）（ジクロロアイアン）ジパラジウム、 $\pi$ -アリル（トリフェニルホスフィン）（トリクロロチン）パラジウム、 $\pi$ -アリル（トリフェニルホスフィン）（トリクロロチタニウム）パラジウム、 $\pi$ -アリル（トリフェニルホスフィン）（ジクロロアイアン）パラジウム、ビス（トリクロロチン）パラジウム、ビス（トリクロロチタニウム）パラジウム、ビス（ジクロロアイアン）パラジウム等が挙げられる。また、これらの多核金属錯体化合物の合成前駆体となるルイス酸性を発現する原子の少なくとも一種とパラジウム原子を有する化合物をそれぞれ単独に用い、物理的に混合した形のものであってもよい。また、これらの多核金属錯体化合物には、反応に支障のない限り、適宜、アルキルホスフィン及び芳香族ホスフィン、亜リン酸エステル、リン酸エステル等の配位子やアセトニトリル等のニトリル配位子を組み合わせてもよい。

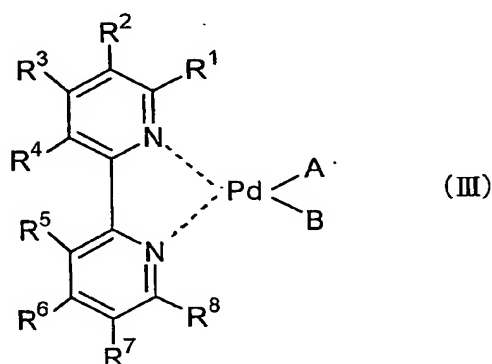
この多核金属錯体化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

ロ）少なくとも窒素原子を二つ以上有する有機化合物を配位子として有する

パラジウム錯体化合物。

このようなパラジウム錯体化合物としては、例えば、ビピリジル系化合物を配位子として有するパラジウム錯体化合物、ジイミン系化合物を配位子として有するパラジウム錯体化合物及びジアミン系化合物を配位子として有するパラジウム錯体化合物などのパラジウム錯体化合物が挙げられる。

ビピリジル系化合物を配位子として含有するパラジウム錯体化合物として、次の一般式 (III)



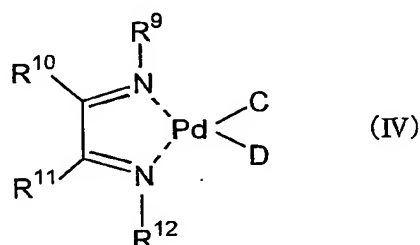
- [式中、R1 ～R8 は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基、  
 10 全炭素数 6 ～ 20 の環上に炭化水素基を有する芳香族基又は水素原子を示し、  
 R1 と R2 、 R2 と R3 、 R3 と R4 、 R4 と R5 、 R5 と R6 、 R6 と  
 R7 、 R7 と R8 のように互いに隣接した置換基はそれぞれ結合して芳香族  
 環、あるいは窒素原子、酸素原子、リン原子等のヘテロ原子を含む芳香族環  
 又は不飽和脂肪族環を形成していてもよい。A及びBは、それぞれ独立に、  
 15 シアン酸イオン、イソシアン酸イオン、アジドイオン、亜硝酸イオン、塩化  
 物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン又は酢酸イオンを示す。A、Bは  
 互いに同一であっても、異なっても良い。]

で表される錯体化合物を挙げることができる。

- 上記一般式 (III)において、R1 ～R8 のうちの炭素数 1 ～ 20 の脂肪族  
 20 炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基

- 又は炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基等が挙げられる。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。また、全炭素数 6 ～ 20 の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族基や、フェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が 1 個以上導入された基などが挙げられる。

ジイミン系化合物を配位子として含有するパラジウム化合物錯体は、次の一般式(IV)



- 〔式中、C、Dはそれぞれ独立に、シアン酸イオン、イソシアン酸イオン、アジドイオン、亜硝酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン又は酢酸イオンであり、C、Dは互いに同一であってもよく異なってもよい。R9、R12は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基、全炭素数 7 ～ 20 の炭化水素基を環上に有する芳香族基である。R9 および R12 は、互いに同一であっても、異なってもよい。R10、R11は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であり、R10 と R11 は互いに同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成

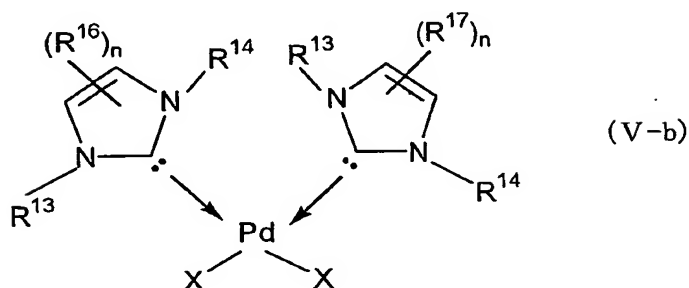
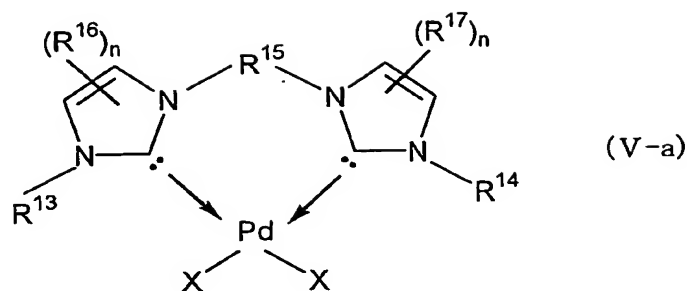
することもできる。] で表される錯体化合物である。

一般式 (IV) において、R<sub>9</sub>、R<sub>12</sub> は炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に 2, 6-ジイソプロピルフェニル基が好適である。炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状アルキル基または炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基等である。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等である。シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。

全炭素数 7 ~ 20 の炭化水素基を環上に有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族基や、フェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が 1 個以上導入された基である。

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> の炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基等である。炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基は、前記 R<sub>9</sub> および R<sub>12</sub> における炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同一である。炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等である。炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基は、例えばベンジル基、フェネチル基等である。

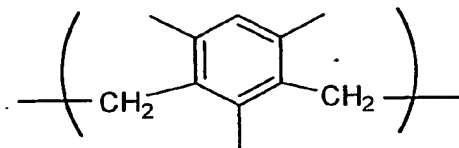
ハ) 次の一般式 (V-a) 又は一般式 (V-b) で表されるカルベン型パラジウム錯体化合物。



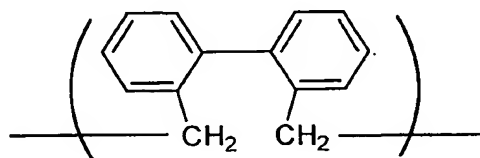
(R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> は、水素、炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基で—O—，—S—，—NH—を含みハロゲン置換されたものも含み、同一であっても異なるものであっても良い。n は 0～25 の整数であり、R<sup>15</sup> は炭素数 1～20 のアルキレン基、アルキリデン基で芳香族、—O—，—S—，—NH—を含み、ハロゲン置換されていても良い。X はアニオンであり、同一 Pd に結合する二つの X は同一であっても異なるものであっても良い。)

上記の式 (V-a) (V-b) の R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> の炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メシチル基、tert-オクチル基、α-キミル基等が挙げられ、特に制限はない。中でもメチル基、tert-ブチル基が好ましい。また、R<sup>15</sup> の炭素数 1～20 のアルキレン基、アルキリデン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、アミレン基、ヘキシレン基、

エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、ベンジリデン基、



および



5

の構造を有するものが挙げられる。

以上に記載したパラジウム触媒は単独で用いても、二種以上を併用しても差し支えない。また、これらのパラジウム触媒の使用量は、原料のモノヒドロキシ化合物に対し、100万分の1モル程度以上、好ましくは1万分の1  
10 ~10分の1 モル程度であればよい。

本発明においては、上記のパラジウム触媒と共に、必要に応じて助触媒として無機レドックス触媒及び／又は有機レドックス触媒を使用することができる。

無機レドックス触媒としては、ランタノイド化合物、周期律表第5族遷移  
15 金属化合物、第6族遷移金属化合物、第7族遷移金属化合物、鉄化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、銅化合物等が例示される。これらは、有機錯体、有機塩及び無機塩のいずれの形でもあってもよい。これらの中でも、セリウム化合物又はマンガ化合物が好ましい。例えば、セリウム化合物としては、酢酸セリウム(III)、トリス(アセチルアセトナト)セリウム(III)、  
20 テトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオナト)セリウム(IV)、テトラ(トロポロナト)セリウム(IV)等が適している。マンガ化合物としては、酢酸マンガ(II)、トリス(アセチルアセトナト)マンガ



ン(III)、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 3, 5-ヘプタンジオナ  
ト) マンガン(IV)等が適している。

また、有機レドックス触媒としては、レドックス触媒としての機能を持つ、  
キノン類、ハイドロキノン類がある。具体例としては、1, 4-ベンゾキノ  
ン、1, 2-ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、アントラキノン、1,  
5 4-フェナントレンキノン、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、1,  
4-ジヒドロキシナフタレン、9, 10-ジヒドロキシアントラセン、1,  
4-ジヒドロキシフェナントレン等が例示される。

これらのレドックス触媒は単独で用いても、2種以上を併用しても差し支  
10 えない。レドックス触媒の使用量は主触媒のパラジウム触媒に対して0. 1  
～100モル程度、好ましくは0. 5～50モル程度で使用する。

本発明の炭酸エステルの製造方法においては、必要に応じて原料のモノヒ  
ドロキシ化合物を活性化させる作用のある有機塩としてオニウム塩を使用す  
ることができる。このようなオニウム塩としては、アンモニウム塩、オキシ  
15 ニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレノニウム塩等が挙げられ  
る。中でもアンモニウム塩、ホスホニウム塩が好ましく、ホスホニウム塩が  
より好ましい。

アンモニウム塩としては、テトラ (n-ブチル) アンモニウムブロマイド、  
ビス (トリフェニルホスホラニリデン) アンモニウムブロマイド、テトラ (n  
20 -ブチル) アンモニウムヨージド等が用いられる。また、ホスホニウム塩と  
しては、テトラ (n-ブチル) ホスホニウムブロマイド、テトラ (n-ブチ  
ル) ホスホニウムヨージド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テト  
ラフェニルホスホニウムヨージド等が用いられる。

オニウム塩の使用量は、ヒドロキシ化合物に対し、0. 1モル%程度以上  
25 あればよい。

更に、助触媒として、ヘテロポリ酸やヘテロポリ酸のオニウム塩等が好適

に用いられる。

ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、リンタングストモリブデン酸、ケイタングストモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸等が挙げられる。また、これらのオニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩等も用いることが可能である。これらは単独でも、二種以上併用しても差し支えない。

本発明の炭酸エステルの製造方法においては、その反応に際しては水が副生するが、その副生量が反応を阻害するのに十分な量となる場合には、この副生水を反応系から連続的に除去するのが好ましい。反応系からの副生水を除去する方法としては、従来公知の各種の方法が使用できるが、上記のパラジウム触媒とその他の助触媒とともに脱水剤を添加することが好ましい。特に好ましい脱水剤の例としては、モレキュラーシーブ類（ゼオライト）、塩化カルシウム、酸化カルシウム、五酸化二リン、水素化ナトリウム、無水水酸化ナトリウム等の無機脱水剤、アセトアルデヒドジメチルアセタール、アセトアルデヒドジフェニルアセタール、アセトンジメチルアセタール、アセトンジフェニルアセタール等の有機脱水剤などが挙げられる。なお、これらの脱水剤はチップ状のものでもパウダー状のものでも使用することができる。

脱水剤としてのゼオライトは、粒径が $300\mu\text{m}$ 以下のものが用いられ、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。例えば、天然ゼオライトとしては、ホウフッ石、ホージャサイト、ソーダフッ石、モルデナイト、クリノブチライト、エリオナイト等があり、合成ゼオライトとしては、A型、N-A型、X型、Y型、ZK型、S型、T型、L型、ZSM型、AZ型、NU型、P-A型、P-C型、P-G型、ゼオロン等が挙げられる。中でも好ましいのは合成ゼオライトのモレキュラーシーブスである。A-3、A-4が好ましく、より好ましくはA-3である。

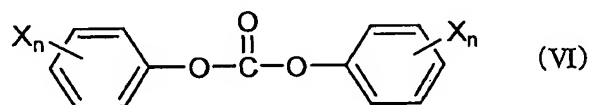
次に、本発明の炭酸エステルの製造方法は、カーボネート結合を有する化合物という特定の反応溶媒を使用して、上記のパラジウム触媒と必要に応じてその他の助触媒と脱水剤の存在下、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を一酸化炭素及び酸素と反応させるものである。

- 5      本発明の方法における反応温度は30～180℃、好ましくは50～150℃、より好ましくは80～120℃である。30℃未満だと反応が進行しない可能性がある。180℃を越えると副反応が生じたり、生成物の着色する可能性があり好ましくない。また、反応圧力は、一酸化炭素や酸素等のガス状の原料を用いるため、加圧状態に設定することが一般的であり、一酸化炭素分圧は $1 \times 10^{-2} \sim 20 \text{ MPa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲内で、酸素分圧は $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ MPa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5 \text{ MPa}$ の範囲内であればよい。特に、酸素分圧は、反応系内のガス組成が爆発範囲を外れるように調節することが望ましく、上記反応圧力があまり低圧では反応速度が低下し、また高圧過ぎると反応装置が大型となり、設備費用
- 10      が高く、経済的に不利である。不活性ガスや水素等を用いる際には、その分圧は特に規定されないが、適宜実用的な圧力範囲で用いればよい。反応時間は、たとえば回分式の場合1～48時間、好ましくは2～36時間、より好ましくは3～24時間である。1時間未満だと収率が低く、48時間を越えても収率の伸びが見られない。
- 15      反応方式は、回分式、原料と触媒等を連続的に反応器に投入する半連続式、原料と触媒等を連続的に反応器に投入し、反応性生物を連続的に抜き出す連続式のいずれでも可能である。触媒組成物の反応系における状態は、均一系であっても不均一であってもよく、触媒組成物を適宜選択することにより選ぶことができる。また、触媒組成物を不均一の状態を用いる場合は、触媒組成物が反応系中に懸濁した状態で用い、反応後にろ過等の操作によって分離
- 20      しても、反応器又は容器等に充填もしくは結合した状態にし、これに反応液

を通過させる状態で用いてもよい。

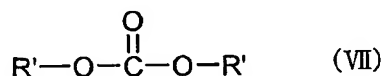
- 本発明の炭酸エステルの製造方法は、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物と、一酸化炭素及び酸素を原料として、カーボネート結合を有する化合物という特定の溶媒を使用して、これらを上記の触媒組成物の存在下で反応させて、炭酸エステルを製造するものである。この反応で得られる目的物である炭酸エステルとしては次の様なものがある。

芳香族モノヒドロキシ化合物を原料として用いた場合、次の一般式 (VI)



- [式中、n および X は、前記一般式 (I) の場合と同じである。] で表される芳香族炭酸エステルが挙げられる。

また、脂肪族ジヒドロキシ化合物を原料として用いた場合、一般式 (VII)



- (式中、R' は炭素数 1 から 20 の脂肪族アルキル基を示す。R' の構造としては一級、二級、三級のいずれでもよく、分岐構造、環状構造、ハロゲン原子等を適宜含んでも良い。) で表される脂肪族炭酸エステルが挙げられる。

- 本発明のポリカーボネートの製造方法において使用する原料の芳香族ジヒドロキシ化合物および脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、従来公知の種々のものを使用することができ、所望のポリカーボネートの種類により適宜選定することができる。

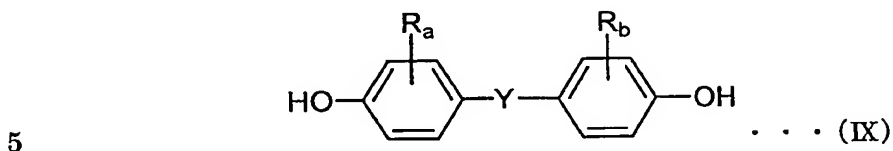
先ず芳香族ジヒドロキシ化合物としては、次の一般式 (VIII)



[式中、Ar はアリーレン基を示す。]

で表される芳香族ジヒドロキシ化合物（二価フェノール）が挙げられる。具体的には、カテコール、ハイドロキノン、レゾルシンあるいはこれらの置換誘導体であるフェノール類が例示される。

また、芳香族ジヒドロキシ化合物としては、次の一般式（IX）



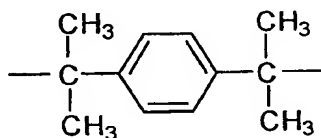
[式中、Rは、それぞれハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素）、アルコキシル基、エステル基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルキル基、あるいは全炭素数6～20の環上に水素原子又はアルキル基を有する芳香族基であり、o-位、m-位のいずれに結合していてもよい。このRが複数の場合、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、a及びbは、それぞれ0～4の整数である。そしてYは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は-S-

10

もよく、a及びbは、それぞれ0～4の整数である。そしてYは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は-S-

15

、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-CO-結合もしくは次の一般式



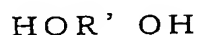
で表される基を示す。]で表される炭素数12～27の芳香族ジヒドロキシ化合物（二価フェノール）が挙げられる。

ここで、上記一般式（II）で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン；1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン；ハイドロキノン；4, 4'-ジヒドロキシジ

20

フェニル；ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロアルカン；ビス（４－ヒ  
ドロキシフェニル）スルフィド；ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン；  
ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド；ビス（４－ヒドロキシフェ  
ニル）エーテル；ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン等のビスフェノー  
5 ルA以外のビス（４－ヒドロキシフェニル）化合物またはビス（３，５－ジ  
ブromo－４－ヒドロキシフェニル）プロパン；ビス（３，５－ジクロロ－４  
－ヒドロキシフェニル）プロパン等のハロゲン化ビスフェノール類等が挙げ  
られる。これらのフェノール類が置換基としてアルキル基を有する場合には、  
該アルキル基としては、炭素数１～６のアルキル基、特に炭素数１～４のア  
10 ルキル基が好ましい。

また、脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、一般式



（ただしR'は炭素数２～２０の脂肪族アルキレン基を示す。R'の構造と  
しては任意の位置に、分岐構造、環状構造、ハロゲン原子等を含んでいても  
15 よい。）で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。具体的には、エ  
チレングリコール；１，２－ジヒドロキシプロパン；１，３－ジヒドロキシ  
プロパン；１，２－ジヒドロキシブタン；１，４－ジヒドロキシブタン；１，  
２－ジヒドロキシヘキサン；１，６－ジヒドロキシヘキサン；１，２－ジヒ  
ドロキシオクタン；１，８－ジヒドロキシオクタン；１，２－ジヒドロキシ  
20 デカン；１，１０－ジヒドロキシデカン；１，２－ジヒドロキシドデカン；  
１，１０－ジヒドロキシドデカン；シクロヘキサンジオール；シクロヘキサ  
ンジメタノール；１，２－ジヒドロキシ－１－フェニルエタン；p－（ヒド  
ロキシメチル）ベンジルアルコール等が挙げられる。

本発明のポリカーボネートの製造方法においては、反応溶媒としてカーボ  
25 ネート結合を有する化合物を使用して、芳香族ジヒドロキシ化合物および脂  
肪族ジヒドロキシ化合物と一酸化炭素及び酸素との反応を行うことが重要で

ある。反応溶媒としてはカーボネート結合を有する化合物であればよいが、ただし反応温度において液体状態のものでなければならない。このような反応溶媒としては、前記の炭酸エステルの製造方法において説明したものと同様のものが挙げられる。これらの中でもプロピレンカーボネートが好ましい。

- 5 これらのカーボネート系溶媒は単独で用いても、2種以上を併用して使用しても差し支えない。

- 本発明においては反応溶媒として上記のようなカーボネート結合を有する化合物を使用して酸化的カルボニル化反応を行うため、一般的な炭化水素系溶媒やエーテル系溶媒を使用した場合に比べて、重合反応が非常に円滑に進
- 10 行して重合度の大きいポリカーボネートが得られる。また、これらの反応溶媒はハロゲン元素を含まないので、従来から使用されているハロゲン系の有機溶媒のような環境に対する悪影響が生ずる恐れがない。

- 本発明に使用するパラジウム触媒は、特に制限されることなく種々のパラジウム化合物が使用することができ、一般的な塩化パラジウム、臭化パラジウム、塩化カルボニルパラジウム、酢酸パラジウム等を使用することができ
- 15 る。

その他の本発明のパラジウム触媒として使用できるパラジウム化合物としては、更に以下のようなものが挙げられる。

- イ) ルイス酸を発現する原子の少なくとも一種とパラジウム原子を金属中心
- 20 として有する多核金属錯体化合物。

ロ) 少なくとも窒素原子を二つ以上有する有機化合物を配位子として有するパラジウム錯体化合物。

- このようなパラジウム錯体化合物としては、例えば、ビピリジル系化合物を配位子として有するパラジウム錯体化合物、ジイミン系化合物を配位子とし
- 25 て有するパラジウム錯体化合物及びジアミン系化合物を配位子として有するパラジウム錯体化合物などのパラジウム錯体化合物が挙げられる。

ハ) 前記の一般式 (V-a) 又は一般式 (V-b) で表されるカルベン型パラジウム錯体化合物。

上記イ)、ロ)、ハ) の化合物の詳細は、前記の炭酸エステルの製造方法において説明したものと同様である。

- 5 以上に記載したパラジウム触媒は単独で用いても、二種以上を併用しても差し支えない。また、これらのパラジウム触媒の使用量は、原料のジヒドロキシ化合物に対し、100万分の1モル程度以上、好ましくは1万分の1～10分の1モル程度であればよい。

- 本発明においては、上記のパラジウム触媒とともに、必要に応じて助触媒  
10 として無機レドックス触媒及び／又は有機レドックス触媒を使用することができる。

無機レドックス触媒及び／又は有機レドックス触媒としては、前記の炭酸エステルの製造方法において説明したものと同様のものが挙げられる。

- これらのレドックス触媒は単独で用いても、2種以上を併用しても差し支  
15 えない。レドックス触媒の使用量は主触媒のパラジウム触媒に対して0.1～100モル程度、好ましくは0.5～50モル程度で使用する。

- 本発明のポリカーボネートの製造方法においては、必要に応じて原料のジヒドロキシ化合物を活性化させる作用のある有機塩としてオニウム塩を使用  
20 することができる。このようなオニウム塩としては、前記の炭酸エステルの製造方法において説明したものと同様のものが用いられる。

オニウム塩の使用量は、ヒドロキシ化合物に対し、0.1モル%程度以上、好ましくは1～50モル%程度であればよい。

- 更に、本発明において、触媒活性、目的とする生成物への選択率、収率、あるいは寿命の向上を目的に他の助触媒を添加することができる。助触媒は  
25 反応に悪影響を及ぼさない限りいかなるものも使用できるが、ヘテロポリ酸やヘテロポリ酸のオニウム塩等が好適に用いられる。



ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタ  
ングステン酸、ケイモリブデン酸、リンタングストモリブデン酸、ケイタ  
ングストモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸等が挙げられる。また、これ  
らのオニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩等も用  
5 いることが可能である。これらは単独でも、二種以上併用しても差し支えな  
い。

本発明のポリカーボネートの製造方法においては、その反応に際しては水  
が副生するが、その副生量が反応を阻害するのに十分な量となる場合には、  
この副生水を反応系から連続的に除去するのが好ましい。反応系からの副生  
10 水を除去する方法としては、従来公知の各種の方法が使用できるが、上記の  
パラジウム触媒とその他の助触媒とともに脱水剤を添加することが好ましい。  
特に好ましい脱水剤の例としては、モレキュラーシーブ類（ゼオライト）、塩  
化カルシウム、酸化カルシウム、五酸化ニリン、水素化ナトリウム、無水水  
酸化ナトリウム等の無機脱水剤、アセトアルデヒドジメチルアセタール、ア  
15 セトアルデヒドジフェニルアセタール、アセトンジメチルアセタール、アセ  
トンジフェニルアセタール等の有機脱水剤などが挙げられる。なお、これら  
の脱水剤はチップ状のものでもパウダー状のものでも使用することができる。

また、本発明においては、末端停止剤として、芳香族ヒドロキシ化合物（フ  
ェノール）又は、脂肪族ヒドロキシ化合物（アルコール）を加えても良い。

20 芳香族ヒドロキシ化合物としては、  
フェノール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール  
、*p*-*tert*-オクチルフェノール、*p*-*tert*-アミルフェノール、  
*p*- $\alpha$ -クミルフェノール、メトキシフェノール、クロロフェノール、トリ  
クロロフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、フルオロフ  
25 エノール、シアノフェノール等のフェノール類が例示される。

脂肪族ヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパ

ノール, 2-プロパノール, 2-クロロ-1-プロパノール, 1-クロロ-  
2-プロパノール, 1-ブタノール, 2-ブタノール, イソブタノール, t  
e r t-ブタノール, 1-ペンタノール, 2-メチル-1-ブタノール, 3  
-メチル-1-ブタノール, 2, 2-ジメチル-1-プロパノール, シクロ  
5 ペンタノール, 1-ヘキサノール, 2-メチル-1-ペンタノール, 3-メ  
チル-1-ペンタノール, 4-メチル-1-ペンタノール, 2, 2-ジメチ  
ル-1-ブタノール; 2, 3-ジメチル-1-ブタノール; 3, 3-ジメチ  
ル-1-ブタノール; 2-エチル-1-ブタノール, 3-エチル-1-ブタ  
ノール, シクロヘキサノール, 1-オクタノール, 2-オクタノール, 2-  
10 エチル-1-ヘキサノール, 1-デカノール, 2-デカノール, 1-ドデカ  
ノール, 2-ドデカノール, 1-テトラデカノール, 2-テトラデカノール,  
1-ヘキサデカノール, 2-ヘキサデカノール, 1-オクタデカノール, 2  
-オクタデカノール, ベンジルアルコール等が例示される。

次に、本発明のポリカーボネートの製造方法は、カーボネート結合を有す  
15 る化合物という特定の反応溶媒を使用して、上記のパラジウム触媒と必要に  
応じてその他の助触媒と脱水剤の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂  
肪族ジヒドロキシ化合物を一酸化炭素及び酸素と反応させるものである。

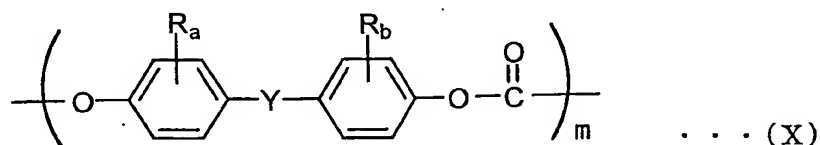
本発明の方法における反応温度は30~180℃、好ましくは50~15  
0℃、より好ましくは80~120℃である。30℃未満だと反応が進行し  
20 ない可能性がある。180℃を越えると副反応が生じたり、生成物の着色す  
る可能性があり好ましくない。また、反応圧力は、一酸化炭素や酸素等のガ  
ス状の原料を用いるため、加圧状態に設定することが一般的であり、一酸化  
炭素分圧は $1 \times 10^{-2} \sim 20 \text{ MPa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ MPa}$ の  
範囲内で、酸素分圧は $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ MPa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5$   
25  $\text{MPa}$ の範囲内であればよい。特に、酸素分圧は、反応系内のガス組成が爆  
発範囲を外れるように調節することが望ましく、上記反応圧力があまり低圧

では反応速度が低下し、また高圧過ぎると反応装置が大型となり、設備費用が高く、経済的に不利である。不活性ガスや水素等を用いる際には、その分圧は特に規定されないが、適宜実用的な圧力範囲で用いればよい。反応時間は、たとえば回分式の場合 1～48 時間、好ましくは 2～36 時間、より好ましくは 3～24 時間である。1 時間未満だと収率が低く、48 時間を越えても収率の伸びが見られない。

反応方式は、回分式、原料と触媒等を連続的に反応器に投入する半連続式、原料と触媒等を連続的に反応器に投入し、反応性生物を連続的に抜き出す連続式のいずれでも可能である。触媒組成物の反応系における状態は、均一系であつても不均一であつてもよく、触媒組成物を適宜選択することにより選ぶことができる。また、触媒組成物を不均一の状態を用いる場合は、触媒組成物が反応系中に懸濁した状態で用い、反応後にろ過等の操作によって分離しても、反応器又は容器等に充填もしくは結合した状態にし、これに反応液を通過させる状態で用いてもよい。

本発明の製造方法は、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物と、一酸化炭素及び酸素を原料として、カーボネート結合を有する化合物という特定の溶媒を使用して、これらを上記の触媒組成物の存在下で反応させて、芳香族ポリカーボネート又は脂肪族ポリカーボネートを製造するものである。この反応で得られる目的物であるポリカーボネートとしては次の様なものがある。

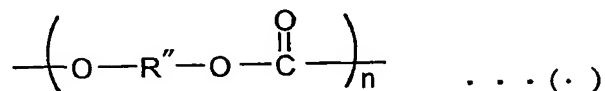
芳香族ジヒドロキシ化合物を原料として用いた場合、次の一般式 (X)



[式中、R、a、b、Yは、一般式 (IX) の場合と同じである。mは生成物の分子量により異なり、1以上の整数である。なお、分子の末端構造は特に

規定されない。] で表される芳香族ポリカーボネートが挙げられる。

また、脂肪族ジヒドロキシ化合物を原料として用いた場合、次の一般式(・)



- (式中、R' は炭素数 2 から 20 の脂肪族アルキレン基を示す。R' の構造としては任意の位置に、分岐構造、環状構造、芳香族環、ハロゲン原子等を含んでいても良い。n は生成物の分子量により異なり、1 以上の整数である。なお、分子の末端構造は特に規定されない。) で表される脂肪族ポリカーボネートが挙げられる。

## 10 実施例

以下に、本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

なお、以下の例で使用した触媒成分および試薬は、市販の製品、または文献記載の方法に従い調製したものである。

- 15 また、高収率が得られるが環境に悪影響を与えると考えられるジクロロオメタンを溶媒に用いた場合および、請求項 7 におけるゼオライトの粒径 (300 μm 以下) を外れる場合を参考例として示す。

炭酸エステル (ジフェニルカーボネート) の収率は、原料 (フェノール) 基準とし、内部標準法を用いたガスクロマトグラフにより測定した。

## 20 <実施例 1>

- 容量 30 ミリリットルのステンレス製オートクレープに、フェノール 8.32 ミリモル、酢酸パラジウム(II) (5.6 mg、0.025 ミリモル)、酢酸セリウム (III) 一水和物 (42 mg、0.125 ミリモル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド (202 mg、0.625 ミリモル)、ベンゾキノン
- 25 (68 mg、0.625 ミリモル)、モレキュラーシーブ 3A1/16 (和光純薬

(株) 製、Lot:WTQ3229、1.0 g)、プロピレンカーボネート(10 ml)を封入した。このオートクレーブ内を窒素ガスにより反応容器内を置換した後、一酸化炭素で加圧及び脱圧することにより一酸化炭素置換した。その後、25℃換算で6.0 MPaとなるように一酸化炭素を加圧し、さらに、全体の圧力が6.3 MPaとなるように酸素を加圧した。この反応容器を磁気攪拌機付き油浴中において、100℃に加熱攪拌することにより3時間反応させた。反応終了後、モレキュラーシーブを除き、溶媒を留去して粗生成物を得た。ジフェニールカーボネートの収率は45%であった。

#### <比較例 1>

- 10 実施例 1 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを原料のフェノール及び生成物のジフェニールカーボネートが溶解するアセトフェノンとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は3%であった。

#### <参考例 1>

- 15 実施例 1 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートをハロゲン系の溶媒であるジクロロメタンとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は44%であった。

#### <実施例 2>

- 20 実施例 1 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム(6, 6'-ジメチルー2, 2'-ビピリジル)錯体を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は49%であった。

#### <比較例 2>

- 25 実施例 2 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを、アセトフェノンとした以外は、実施例 2 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は4%であった。

#### <実施例 3>

実施例 1 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム 2, 2'-  
ビキノリン錯体を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。ジフェニール  
カーボネートの収率は 47% であった。

< 比較例 3 >

- 5 実施例 3 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを、アセトフェノ  
ンとした以外は、実施例 3 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの  
収率は 3% であった。

< 実施例 4 >

- 10 実施例 1 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム 2, 9'-  
ジメチル 1, 10-フェナトロリン錯体を用いた以外は、実施例 1 と同様に  
実施した。ジフェニールカーボネートの収率は 50% であった。

< 比較例 4 >

- 15 実施例 4 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを、アセトフェノ  
ンとした以外は、実施例 4 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの  
収率は 5% であった。

< 実施例 5 >

実施例 1 において、テトラブチルアンモニウムブロマイドの代わりにテト  
ラブチルホスホニウムブロマイドを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施し  
た。ジフェニールカーボネートの収率は 48% であった。

- 20 < 比較例 5 >

実施例 5 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを、アセトフェノ  
ンとした以外は、実施例 5 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの  
収率は 3% であった。

- 25 < 実施例 6 >

実施例 5 において、モレキュラーシーブ 3A1/16 の代わりに合成ゼオライ

トA-3粉末（和光純薬（株）製、粒径75 $\mu$ m未満、lot:LDJ2509）とした以外は、実施例5と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は70%であった。

<参考例2>

- 5 実施例5において、モレキュラーシーブ3A1/16の代わりに合成ゼオライトA-3粒状（和光純薬（株）製、粒径500 $\mu$ m~1.18mm、lot:LDJ2509）とした以外は、実施例5と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は18%であった。

<実施例7>

- 10 実施例5において、モレキュラーシーブ3A1/16の代わりに合成ゼオライトA-3粉末（和光純薬（株）製、粒径75 $\mu$ m未満、lot:LDJ2509）とした以外は、実施例5と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は80%であった。

<参考例3>

- 15 実施例5において、モレキュラーシーブ3A1/16の代わりに合成ゼオライトA-3粒状（和光純薬（株）製、粒径500 $\mu$ m~1.18mm、lot:LDJ2509）とした以外は、実施例5と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は18%であった。

<実施例8>

- 20 実施例5において、モレキュラーシーブ3A1/16の代わりに合成ゼオライトA-3粉末（和光純薬（株）製、粒径75 $\mu$ m未満、lot:SEF2688）とした以外は、実施例5と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は55%であった。

<参考例4>

- 25 実施例1において、モレキュラーシーブ3A1/16の代わりに合成ゼオライトA-4粒状（和光純薬（株）製、粒径500 $\mu$ m~1.18mm、lot:

CKP3827)とした以外は、実施例 5 と同様に実施した。ジフェニールカーボネートの収率は 10%であった。

<実施例 9>

容量 30 ミリリットルのステンレス製オートクレーブに、磁気攪拌子、ビスフェノール A (0.950 g、4.16 ミリモル)、酢酸パラジウム(II) (5.6 mg、0.025 ミリモル)、酢酸セリウム (III) 一水和物 (42 mg、0.125 ミリモル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド (202 mg、0.625 ミリモル)、ベンゾキノン (68 mg、0.625 ミリモル)、モレキュラーシーブ 3A (1.0 g)、プロピレンカーボネート (10 ml) を封入した。このオートクレーブ内を窒素ガスにより反応容器内を置換した後、一酸化炭素で加圧及び脱圧することにより一酸化炭素置換した。その後、25℃換算で 6.0 MPa となるように一酸化炭素を加圧し、さらに、全体の圧力が 6.3 MPa となるように酸素を加圧した。この反応容器を磁気攪拌機付き油浴中において、100℃に加熱攪拌することにより 24 時間反応させた。反応後冷却し、脱圧した後、内容物をプロピレンカーボネート (30 ミリリットル) で洗い出し、濾過によりモレキュラーシーブを除いた。この濾液を減圧濃縮後、大過剰量のメタノールに投入して沈殿物を得た。この沈殿物を濾過により採取し、メタノールで充分洗浄した後、24 時間真空乾燥しての粉末状生成物 (芳香族ポリカーボネート) 465 mg を得た。得られたポリカーボネートの重量から、その中に含まれるビスフェノール A 構造の総モル数を求め、仕込んだビスフェノール A のモル数を基準として、収率を算出したところ 44%であった。次いで、GPC (ゲル透過型液体クロマトグラフ装置、溶離液: クロロホルム、カラム: Shodex K-804 L、標準物質: ポリスチレン) を用いて、その重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) を求めたところ、 $M_w = 3590$ 、 $M_n = 2630$  であった。さらに、以上の操作で得られた芳香族ポリカーボネートは IR、NMR 等の



示す。

<実施例 1 2>

実施例 9 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム 2, 9-ジメチルー 1, 10-フェナントロリン錯体を用いた以外は、実施例 9 と同様に実施した。実施例 1 2 の結果を第 1 表に示す。

<比較例 9>

実施例 1 2 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを、アセトフェノンとした以外は、実施例 1 2 と同様に実施した。比較例 9 の結果を第 1 表に示す。

10 <実施例 1 3>

実施例 9 において、テトラブチルアンモニウムブロマイドの代わりにテトラブチルホスホニウムブロマイドを用いた以外は、実施例 9 と同様に実施した。実施例 1 3 の結果を第 1 表に示す。

<比較例 1 0>

15 実施例 1 3 において、反応溶媒のプロピレンカーボネートを、アセトフェノンとした以外は、実施例 1 3 と同様に実施した。比較例 1 0 の結果を第 1 表に示す。

<実施例 1 4>

実施例 9 において、モレキュラーシーブ 3 A の代わりに合成ゼオライト A-3 粉末 (和光純薬 (株) 製、粒径 75  $\mu$ m 未満、lot : LDJ2509) を用いた以外は、実施例 9 と同様に実施した。実施例 1 4 の結果を第 1 表に示す。

<実施例 1 5>

実施例 9 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム (6, 6'-ジメチルー 2, 2'-ビピリジル) 錯体を用い、モレキュラーシーブ 3 A の代わりに合成ゼオライト A-3 粉末 (和光純薬 (株) 製、粒径 75  $\mu$ m 未満、lot : LDJ2509) を用いた以外は、実施例 9 と同様に実施した。実

施例 15 の結果を第 1 表に示す。

<実施例 16>

実施例 9 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム 2, 2'-  
ビキノリン錯体を用い、モレキュラーシーブ 3A の代わりに合成ゼオライト  
5 A-3 粉末 (和光純薬 (株) 製、粒径 75  $\mu$ m 未満、lot : LDJ2509) を用  
いた以外は、実施例 9 と同様に実施した。実施例 16 の結果を第 1 表に示す。

<実施例 17>

実施例 9 において、酢酸パラジウム(II)の代わりに塩化パラジウム 2, 9-  
ジメチルー 1, 10-フェナントロリン錯体を用い、モレキュラーシーブ  
10 3A の代わりに合成ゼオライト A-3 粉末 (和光純薬 (株) 製、粒径 75  $\mu$   
m 未満、lot : LDJ2509) を用いた以外は、実施例 9 と同様に実施した。実  
施例 17 の結果を第 1 表に示す。

第1表

番 号	溶 媒	収率 (%)	Mn	Mw
実施例 9	プロピレンカーボネート	44	2630	3590
比較例 6	アセトフェノン	1	440	690
参考例 5	ジクロロメタン	43	2220	3210
実施例 10	プロピレンカーボネート	55	2760	4040
比較例 7	アセトフェノン	3	550	800
実施例 11	プロピレンカーボネート	55	2530	4230
比較例 8	アセトフェノン	2	500	770
実施例 12	プロピレンカーボネート	56	2910	4990
比較例 9	アセトフェノン	2	490	760
実施例 13	プロピレンカーボネート	42	2590	3600
比較例 10	アセトフェノン	2	500	760
実施例 14	プロピレンカーボネート	71	3060	4920
実施例 15	プロピレンカーボネート	86	4110	7500
実施例 16	プロピレンカーボネート	77	3340	5330
実施例 17	プロピレンカーボネート	88	4090	8840

## 産業上の利用可能性

- 本発明の方法によれば、有毒なホスゲンや塩素ガスを使用することなく、
- 5 また環境に対して悪影響を与えるおそれのあるジクロロメタンやクロロホルムのようなハロゲン系の有機溶媒を用いずに、炭酸エステルをより高い収率で、かつより高い反応速度で製造することができ、また、従来のものに比べてより高い分子量のポリカーボネートをより高い収率で、かつより高い反応速度で製造することができる。

得られたポリカーボネートは、電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野、構造材料分野等における材料として有用な樹脂である。

## 請 求 の 範 囲

1. 芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒の存在下、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。
- 5
2. 芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒と共に助触媒の存在下に、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の炭酸エステルの製造方法。
- 10
3. 助触媒が、レドックス触媒である請求項 2 に記載の炭酸エステルの製造方法。
4. 助触媒が、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物を活性化させる有機塩である請求項 2 又は請求項 3 に記載の炭酸エステルの製造方法。
- 15
5. 更に脱水剤の存在下に酸化的カルボニル化反応させる請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。
6. 反応溶媒のカーボネート結合を有する化合物が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート、ビス(2-メトキシフェニル)カーボネート、ビニレンカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジ(4-メトキシフェニル)カーボネート、メチルエチルカーボネートからなる群から選ばれる化合物である請求項 1 乃至
- 20
- 5
7. カーボネート結合を有する化合物が、プロピレンカーボネートである請求項 6 に記載の炭酸エステルの製造方法。
- 25

8. (a) パラジウム化合物、(b) レドックス触媒能を有する化合物(c) 臭化オニウム塩及び塩化オニウム塩から選ばれた少なくとも1種のオニウム塩及び(d) 粒径が $300\mu\text{m}$ 以下のゼオライトの存在下に、芳香族モノヒドロキシ化合物又は脂肪族モノヒドロキシ化合物と一酸化炭素及び酸素を反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。
9. 芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒の存在下、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
10. 10. 芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を、パラジウム触媒と共に助触媒の存在下に、反応溶媒としてカーボネート結合を有する化合物を使用して、一酸化炭素及び酸素と酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする請求項9に記載のポリカーボネートの製造方法。
11. 助触媒が、レドックス触媒である請求項10に記載のポリカーボネートの製造方法。
12. 助触媒が、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を活性化させる有機塩である請求項10又は11に記載のポリカーボネートの製造方法。
13. 更に脱水剤の存在下に酸化的カルボニル化反応させることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。
14. カーボネート結合を有する化合物が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート、ビス(2-メトキシフェニル)カーボネート、ビニレンカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジ(4-メトキシフェニル)カーボネート、メチルエチルカーボネートからなる群から選ばれる化合物である請求項9乃至13の

いずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

15. カーボネート結合を有する化合物が、プロピレンカーボネートである請求項9乃至14のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

16. (a) パラジウム化合物、(b) レドックス触媒能を有する化合物(c) 臭化オニウム塩及び塩化オニウム塩から選ばれた少なくとも1種のオニウム塩及び(d) 粒径が $300\mu\text{m}$ 以下のゼオライトの存在下に、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物と一酸化炭素及び酸素を反応させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/03831

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C68/00, C07C69/96, C08G64/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C68/00-68/08, C07C69/96, C08G64/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 869110 A (General Electric Co.), 07 October, 1998 (07.10.98), Claims; examples; page 2, lines 39 to 42; page 3, lines 36 to 37 & US 5760272 A & JP 10-330326 A	1-6, 8-14, 16 7, 15
X A	US 5502232 A (Bayer AG.), 26 May, 1996 (26.05.96), Examples & EP 654461 A1 & DE 4339697 A1 & JP 07-188116 A	8 1-6, 9-16
X A	JP 2002-69170 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. No. [0024]; examples (Family: none)	16 1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search  
16 June, 2003 (16.06.03)

Date of mailing of the international search report  
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03831

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-292962 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; examples (Family: none)	16 1-15
X A	JP 2000-297148 A (Japan Chemical Innovation Institute), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; Par. No. [0020]; examples (Family: none)	16 1-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C68/00, C07C69/96, C08G64/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C68/00-68/08, C07C69/96, C08G64/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 869110 A1 (General Electric Company) 199 8. 10. 07, 特許請求の範囲, 実施例, 第2頁第39-42 行, 第3頁第36-37行&US 5760272 A&JP 1 0-330326 A	1-6, 8-14, 16  7, 15
A		
X	US 5502232 A (Bayer Aktiengesellschaft) 199 6. 05. 26, 実施例&EP 654461 A1&DE 43 39697 A1&JP07-188116 A	8  1-6, 9-16
A		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 06. 03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2002-69170 A (独立行政法人産業技術総合研究 所) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲, 【0024】, 実施例 (ファミリーなし)	16 1-15
X A	J P 11-292962 A (工業技術院長) 1999. 10. 26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	16 1-15
X A	J P 2000-297148 A (財団法人 化学技術戦略推進 機構) 2000. 10. 24, 特許請求の範囲, 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	16 1-15